

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-037838

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl.

G01J 1/02

G01J 1/48

H01L 31/08

(21)Application number : 09-194023

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing :

18.07.1997

(72)Inventor : KOYAMA KOICHI

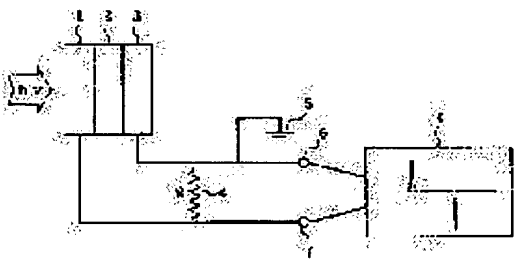
(54) HIGH SENSITIVITY LIGHT RECEIVING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain quick response and excellent stability by providing a transparent electrode, an ion conductive electrolyte and a semiconductor electrode and outputting a time differential photoelectric response for a variation in the quantity of light.

SOLUTION: The high sensitivity light receiving element comprises a transparent electrode 1 and a working electrode, i.e., a silicon electrode 3, sandwiching an ion conductive electrolyte 2 between them and an oscilloscope 8 is connected between the output terminals 6, 7 thereof. When the transparent electrode 1a side is irradiated with a visible light, after quick rising

of a photocurrent is observed in an external circuit before the photocurrent is returned, back to 0 level as it is and when the light is turned off, the photocurrent is deflected



reversely and returned back to the original level. In other words, the light receiving element has a so-called a time differential response. If an n-type silicon electrode 3 is employed, electrons migrate from the ion conductive electrolyte 2 (the silicon electrode 3) to the silicon electrode 3 (the ion conductive electrolyte 2) when the light is turned on (off). According to the structure, the sensitivity is enhanced by a factor of three figures, the response speed is enhanced by a factor of one figure or more resulting in quick response and excellent stability.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-37838

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

G 0 1 J 1/02

G 0 1 J 1/02

R

1/48

1/48

H 0 1 L 31/08

H 0 1 L 31/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-194023

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月18日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 小山 行一

神奈川県中郡二宮町百合が丘2-11-7

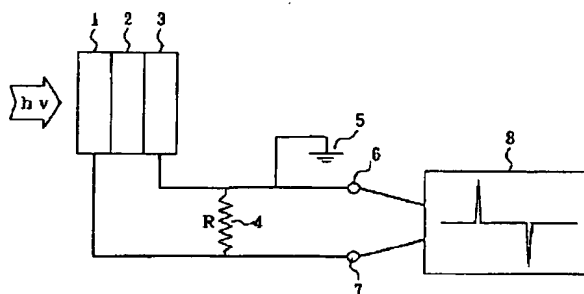
(74) 代理人 弁理士 清水 守

(54) 【発明の名称】 高感度受光素子

(57) 【要約】

【課題】 応答速度が速く、しかも安定性に優れた高感度受光素子を提供する。

【解決手段】 高感度受光素子において、透明電極1と、イオン導電性電解質2と、シリコン電極3とを備え、光量変化に対して時間微分型の光電応答を出力する。



- 1 : 透明電極
- 2 : イオン導電性電解質
- 3 : シリコン電極 (シリコン基板) (作用極)
- 4 : 抵抗
- 5 : アース
- 6, 7 : 出力端子
- 8 : オシロスコープ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 透明電極と、(b) イオン導電性電解質と、(c) 半導体電極とを備え、(d) 光量変化に対して時間微分型の光電応答を出力することを特徴とする高感度受光素子。

【請求項2】 請求項1記載の高感度受光素子において、前記半導体電極がシリコンであることを特徴とする高感度受光素子。

【請求項3】 請求項2記載の高感度受光素子において、前記シリコンがn形シリコンであることを特徴とする高感度受光素子。

【請求項4】 請求項2記載の高感度受光素子において、前記シリコンがp形シリコンであることを特徴とする高感度受光素子。

【請求項5】 請求項1記載の高感度受光素子において、前記イオン導電性電解質が固体電解質であることを特徴とする高感度受光素子。

【請求項6】 請求項1記載の高感度受光素子において、立ち上がりの応答速度が $20\mu\text{s}$ 以下の高速であることを特徴とする高感度受光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光量の変化を迅速な応答速度で電気信号に変換する機能を有する高感度受光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、微分応答性を示す受光素子は、既に透明電極／バクテリオロドプシン薄膜／電解質／対極の構成からなる電気化学セルで達成されている（特開平3-205520号公報やMiyasaka, Koyama, and Itoh Science 255 342 1992など参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような受光素子は、材料レベルで微分型の応答を示す最初の例として知られ、数々のメリットを有するが、最大の欠点は感度が非常に低いことであった。また、基本材料としてタンパク質を用いている関係で、その安定性も懸念されていた。

【0004】図3はかかる従来の受光素子の応答パターンを示す図である（本発明の効果との関係で後述する）。本発明は、上記問題点を除去し、応答速度が速く、しかも安定性に優れた高感度受光素子を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

【1】高感度受光素子において、透明電極と、イオン導電性電解質と、半導体電極とを備え、光量変化に対して時間微分型の光電応答を出力するようにしたものであ

る。

【0006】【2】上記【1】記載の高感度受光素子において、前記半導体電極がシリコンである。

【3】上記【2】記載の高感度受光素子において、前記シリコンがn形シリコンである。

【4】上記【2】記載の高感度受光素子において、前記シリコンがp形シリコンである。

【0007】【5】上記【1】記載の高感度受光素子において、前記イオン導電性電解質が固体電解質である。

【6】上記【1】記載の高感度受光素子において、立ち上がりの応答速度が $20\mu\text{s}$ 以下の高速である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳細に説明する。図1は本発明の実施例を示す高感度受光素子の構成図である。この図に示すように、高感度受光素子は、透明電極1と作用極としてのシリコン電極（シリコン基板）3の間に、イオン導電性電解質2を挟む構成となっている。

【0009】この高感度受光素子の外部端子間には応答速度の調整用抵抗4（抵抗が小さくなるにしたがって応答速度が速くなる）が接続されるとともに、シリコン基板3の出力線はアース5されている。その出力端子6、7間にオシロスコープ8が接続されている。このような構成の高感度受光素子に可視光を透明電極1側から照射すると、外部回路に光電流の早い立ち上がりが観測された後、そのままゼロレベルにもどり、光オフで光電流は逆方向にふれ、元のレベルに戻った。いわゆる時間微分型の応答性を有する。

【0010】このときシリコン電極3にn形を用いると、光オン時の光電流は、アノード側にふれる。換言すれば、電子はイオン導電性電解質2からシリコン電極3側へと移動し、光オフ時に電子はシリコン電極3側からイオン導電性電解質2側へと移動する。シリコン電極3がp形では逆のパターンが得られる。すなわち、光オン時の光電流は、カソード側にふれる。換言すれば、電子はシリコン電極3側からイオン導電性電解質2側へと移動し、光オフ時に電子はイオン導電性電解質2側からシリコン電極3側へと移動する。

【0011】【具体例】透明電極1として SnO_2 、イオン導電性電解質2として、0.1モル KCl （ NaCl などでもよい）を、作用極であるn形シリコン基板を用い、図1に示すような2電極系の電気化学セルを構成した。このセルに150Wキセノン光をIR（赤外線）カットフィルターと黄色フィルター（HOYA Y48）を通して0.25秒間露光した。

【0012】図2は本発明の実施例を示すn形シリコン基板を使用した高感度受光素子の応答パターンを示す図である。この図からも明らかなように、本発明の高感度受光素子の応答は、図3に示す従来の受光素子の応答と

比較すると、応答感度が、数千倍（縦軸のメモリV対mV）改良されているのがわかる。安定性もすべて無機材料から構成されている関係で全く問題はない。

【0013】このように、本発明によれば、シリコン電極3を作用極として用いることによって、従来のセルに比べて感度で3桁、応答速度で少なくとも1桁以上改善することができた。更に、電極の説明をすると、透明電極としては、各種の貴金属（Au、Ptなど）あるいは導電性の金属酸化物（ SnO_2 、 In_2O_3 、 RuO_2 など）が好ましく用いられる。中でも光透過性の点で好ましいものは、AuもしくはPtの薄膜（厚さ1000Å以下）、もしくは SnO_2 、 In_2O_3 及びこれらの複合体（ITO）の薄膜である。これらの中でも、光透過性の良さに加えて電極材料の化学的安定性及び光応答における電流のS/N比の点で特に好ましく用いられるものは、 SnO_2 及びITOである。

【0014】 SnO_2 及びITOの導電性は、伝導率として $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上が好ましく、 $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上が特に好ましい。これらの導電性電極材料はガラスや樹脂など透明の支持体上に真空蒸着法やスパッタリング法などによって薄膜として担持され、その薄膜は好ましくは100～10000Å、特に500～6000Åが好ましい。

【0015】次に、電解質について述べると、本発明でイオン伝導性の媒体として用いる電解質は、電解水溶液、無機材料もしくは高分子有機材料からなる固体電解質が含まれる。電解水溶液は支持塩を含む水溶液であり、支持塩としては、例えば、KCl、NaCl、 K_2SO_4 、 KNO_3 、LiCl、 NaClO_4 などが用いられる。

【0016】支持塩の濃度は、通常0.01モル/l～2モル/lであり、好ましくは0.05モル/l～1モル/lである。固体電解質としては、高分子有機材料を媒体とする高分子電解質が好ましく用いられ、例えば、ゼラチン、寒天、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、汎用のカチオンおよびアニオン交換樹脂やこれらの混合物を媒体とし、これにイオンキャリアーとして支持塩と必要ならば水分を含むものが用いられる。

【0017】また、固体電解質としては、例えば、 $\text{H}^+ - \text{WO}_3$ 系、 $\text{Na}^+ - \beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{K}^+ - \text{ZnO}$ 系、 $\text{PbCl}_2 / \text{KCl}$ 、 SnCl_2 などの無酸化物の他、ゼラチン、寒天、ポリビニルアルコール、汎用のカチオン交換樹脂やアニオン交換樹脂などの高分子化合物の媒体中にイオンキャリアーとして塩を含ませてなる高分子電解質も用いることができる。

【0018】なお、上記実施例では、2電極系の例を挙げたが、必要ならば第3の電極要素として参照電極を含んでいてもよく、この場合、参照電極は、イオン導電性電解質中に挿入される。この際、参照極と作用極もしくは透明電極との間に、外部から電圧が印加されていても

よい。3極構成のセルにおいて、電流の計測装置を含む外部回路のセットアップとして有用なものの1つとして定電位電解装置（ポテンシオスタット）が挙げられる。

【0019】第3の電極を用いる場合には、好ましいものは、銀/塩化銀電極、塩化水銀電極もしくは飽和カロメル電極であるが、素子の形状の微小化のためには、銀/塩化銀電極が好ましく用いられる。これら、対極、参照電極の形状は薄膜もしくは基板の形態でもよいし、微小なプローブの形状でもよい。この応答プロフィールは、数千回の露光に対しても減衰することなく再現できた。バンドパスフィルターを用いて光源を分光することによって、応答の分光スペクトルを測定した結果、約400nmから700nmの可視光全域で強い応答が得られた。

【0020】また、立ち上がりの応答速度は20μs以下と高速である。このように、本発明の高感度受光素子は、光の変化を迅速に電気信号に変換する機能を有し、光センサー、光スイッチ、人工網膜など工学的に有用な素子として構成可能である。なお、高感度受光素子の外部回路には増幅器等を付加して増幅する等の波形処理を施すようにすることは必要に応じて適宜実施することができる。

【0021】また、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0022】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

(A) 応答速度が速く、しかも安定性に優れた高感度受光素子を提供することができる。

【0023】(B) 光の変化を迅速に電気信号に変換することができる。その場合、出力される光電流の方向を作用極としてのシリコン基板をn形かp形の選択によって変更することができる。

(C) 光センサー、光スイッチ、人工網膜など工学的に有用な素子として構成可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す高感度受光素子の構成図である。

【図2】本発明の実施例を示すn形シリコン基板を使用した高感度受光素子の応答パターンを示す図である。

【図3】従来の受光素子の応答パターンを示す図である。

【符号の説明】

- 1 透明電極
- 2 イオン導電性電解質
- 3 シリコン電極（シリコン基板）（作用極）
- 4 抵抗
- 5 アース

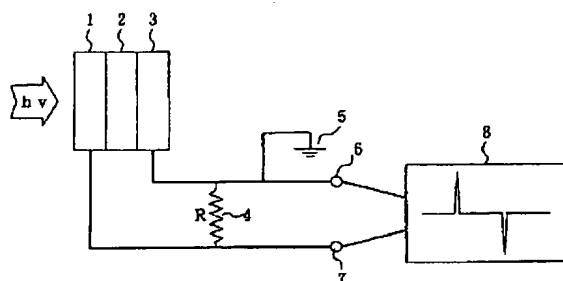
(4)

特開平11-37838

6, 7 出力端子

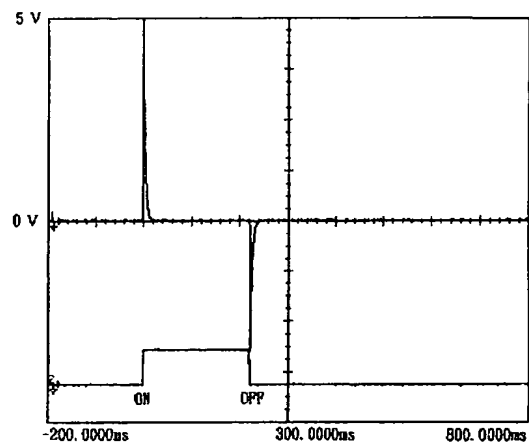
8 オシロスコープ

【図1】



- 1 : 透明電極
- 2 : イオン導電性電解質
- 3 : シリコン電極 (シリコン基板) (作用極)
- 4 : 抵抗
- 5 : アース
- 6, 7 : 出力端子
- 8 : オシロスコープ

【図2】



【図3】

